

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271308

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 F 2/00識別記号
MDB府内整理番号
7442-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

(21)出願番号	特願平5-18661	(71)出願人	590001212 ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハ フェン カール-ボッシュストラーゼ 38
(22)出願日	平成5年(1993)2月5日	(72)発明者	フリッツ、エルドマン、ケムブター ドイツ連邦共和国、6800、マンハイム、 1、14、エル2
(31)優先権主張番号	P 4 2 0 3 2 7 7 . 6	(72)発明者	マンフレート、ニースナー ドイツ連邦共和国、6707、シファーシュタ ット、ゴーテンシュトラーゼ、25
(32)優先日	1992年2月6日	(74)代理人	弁理士 田代 煉治
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	P 4 2 0 3 2 7 8 . 4		
(32)優先日	1992年2月6日		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54)【発明の名称】 ビニルモノマーの連続的重合法

(57)【要約】

【目的】 ほとんど等温条件下において短い滞留時間、高い時空収率をもたらし、低分子量のビニルポリマーを高温で製造し得る連続的重合法を提供すること。

【構成】 (a) 幅0.5から10mmの環状間隙中において重合を行い、(b) この環状間隙の内周面をロータで閉鎖し、(c) 110から270°Cの温度で重合を行うことを特徴とする、1000から2000の分子量M_nを有するビニルポリマーを形成するためのビニルモノマーの連続的重合法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 幅0.5から10mmの環状間隙中において重合を行い、(b) この環状間隙の内周面をロータで閉鎖し、(c) 110から270℃の温度で重合を行うことを特徴とする、1000から20000の分子量M_nを有するビニルポリマーを形成するためのビニルモノマーの連続的重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、1000から20000の分子量M_nを有するビニルポリマーを形成するためにビニルモノマーを連続的に重合する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】低分子量ビニルモノマーを高温において連続的に重合する方法は公知である。これらの方法はバルクあるいは少量の溶媒を使用して行われる連続ケトル法である。その生成物は塗料、紙コーティング、印刷インキ、接着剤、床面処理剤、助剤の製造に使用される。

【0003】西独特許出願公開3034171号公報は、開始剤を使用することなく、200から400℃で芳香族モノオレフィンとカルボキシル基含有モノマーから平均分子量500から5000を有する共重合体を製造することを開示している。ここで使用される反応器は下流側に圧力パイプを有する加圧ケトルである。

【0004】西独特許出願公開2728459号公報は、1500から3000の分子量M_n、1.5から2.0の分子量分散値M_w/M_nを有するアクリレート樹脂を開示している。この重合は下流側に固定ミキサーを有する攪拌ケトル中で行われる。

【0005】西独特許出願公開2502172号公報には、下流側に圧力パイプを有する加圧ケトル中において紙のサイジング剤に使用するための低分子量共重合体の製造方法が記載されている。

【0006】反応器壁面にケーキが形成されないようにするため、西独特許出願公開3026831号公報では、上述したような各種反応器に同期的に変化する圧力を及ぼすことが推奨されている。

【0007】ヨーロッパ特許出願公告68024号公報、同特許96901号および156170号各明細書は、同様に攪拌ケトル中において高温でフリーラジカル共重合を行う方法を開示している。

【0008】このように従来技術においては、低分子量の、狭い分子量分布を有する重合体の連続重合法は、すべて攪拌ケトル中において行われる。

【0009】しかしながら、攪拌ケトル中における重合法には多くの問題が生じる。ことに通常発熱重合反応、ことにアクリルモノマーの重合反応から、できるだけ等温に維持する温度制御を行なながら、短い反応時間の間に高温で放出される大量の熱を除去する問題がある。

【0010】さらに反応器中の反応時間をできるだけ短

くして、時空収率を良好ならしめる必要がある。短い反応時間、従って短い滞留時間というのは、例えば2から4分程度であって、これを攪拌ケトルで達成するのは困難である。ケトル内に給送されるモノマーを混合するには相当の長さの時間を必要とするからである。

【0011】180℃以下における混合時間は、ことに粘度の理由から著しく長くなる。そこで前述のヨーロッパ特許明細書は、攪拌ケトルにおける重合反応温度の下限として180℃を設定している。

【0012】180℃以上の温度であっても約1から2分の著しく短い反応時間を維持することはほとんど不可能であったし、180℃以下の温度範囲で4から10分の反応時間を維持することも同様であり、ことにアクリル酸エステルを多く含むモノマー混合物の場合において然りであり、従ってことに有利な時空収率をもたらすことは望むべくもなかった。

【0013】しかるに官能基を有する熱に敏感なビニルポリマーを製造するについては、低分子量ビニルポリマーの重合法は180℃以下の温度で行い得ることが一般的に望まれている。

【0014】さらに反応器中における滞留時間を短くすることにより、生成物の褪色、変色を回避し得る。ことに熱に敏感な官能基、例えばヒドロキシル基、エポキシ基を有するモノマーの場合に、短い滞留時間は、変褪色を軽減し、過早の架橋を防止し得る。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、ほとんど等温条件下において短い滞留時間、高い時空収率をもたらし、低分子量のビニルポリマーを高温で製造し得る連続的重合法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】しかるにこの目的は、(a) 幅0.5から10mmの環状間隙中において重合を行い、(b) この環状間隙の内周面をロータで閉鎖し、(c) 110から270℃の温度で重合を行うことを特徴とする、1000から20000の分子量M_nを有するビニルポリマーを形成するためのビニルモノマーの連続的重合法により達成されることが本発明者らにより見出された。

【0017】本発明重合方法のための反応器は、いわば環状間隙反応器である。この環状間隙は、筒状反応器にロータを設けることによりもたらされる。このような環状間隙反応器は、原則的には公知であり、例えば独国D-6038、ブツバッハのブス、SMS GmbH、フェルファーレンステヒニークから入手し得る。

【0018】反応空間、すなわち環状間隙の容積は、環状間隙の円周とその長さないし高さにより決定される。例えばこれら寸法をしかるべき程度に設計して100ミリリットルから10リットルの反応容積をもたらし得る。しかしながら重合体製造プラントの反応容器は、さ

らに大きい容積を必要とするかも知れない。

【0019】使用されるロータは横断面円形のものであって、筒状反応器内に装入されるべき円筒体である。その長さないし高さは外方筒体のそれと同じであることが好ましい。

【0020】環状間隙反応器の外方筒体およびロータは、外部冷却器および場合により内部冷却器により、温度調節可能になされる。

【0021】温度制御可能のロータと僅かな幅の間隙との組合せにより、ほぼ2倍の熱伝導帯域がもたらされる。この場合2倍量の熱が除去されるから、材料処理量を倍増することが可能となる。ロータの周速度は0.5-2m/s、ことに1-1.5m/sとするのが好ましい。

【0022】反応空間から壁面への熱伝導を改善するため、半径方向における混合を改善する設備をロータに装着するのが好ましい。ロータにはまた螺旋状ウェブを設けるのが好ましく、この場合にはウェブは軸方向スクリューコンベアとして作用する。混合部材は反応器壁面に接触しないように設ける。

【0023】間隙幅は0.5から10mmの範囲、好ましくは0.5から7.0mm、ことに1から5mmとするのが有利であって、これは好ましい重合反応のための等温特性前提条件にとって重要である。熱伝導帯域の反応容器に対する割合は30から7000m²/m³、ことに200から2000m²/m³とするのが好ましい。

【0024】本発明において、温度制御される媒体と反応媒体の間の温度差は20°C以下、好ましくは10°C以下、ことに5°C以下に維持される。

【0025】反応体の長手方向、すなわち流動方向における温度の上昇は、通常の発熱重合の場合、10°C以下、好ましくは5°C、ことに2°C以下になされる。

【0026】重合の等温反応制御を行うために、モノマーを環状間隙に給送する態様を考慮することも重要である。このためにモノマーは反応器円周に装着される1個もしくは複数個のノズルで容量計測するのが好ましい。

【0027】生成重合体の若干量を、例えばギアポンプにより反応器導入口に循環させるのが有利であって、これにより循環流による攪拌でモノマーの著しく迅速な温度上昇をもたらし得る。このさらに他の好ましい効果は、循環ループにおける高流速が重合反応等温特性を改善することである。何となれば、循環のない筒状反応器に対し、反応器のこの傾斜はモノマーもしくはポリマーの濃度において著しく低い勾配をもたらすからである。循環ラインおよびポンプの容量は、合計して反応器容量の5から10%を超えないようにして、反応が環状間隙内の反応空間内に限定して生起するようになされるべきである。

【0028】この生成物循環は、ことに間隙幅が1.5

から10mm、ことに3.0から10mmであって、温度制御外筒および温度制御ロータを備えた環状間隙反応器の場合に有利である。

【0029】ポリマー含有循環流の反応器への復帰を、細かい二重パイプの外方空間を経て行い、この二重パイプの内方空間においてモノマー計測給送を行い、この内方チューブの直径を著しく小さく選定することにより、環状間隙への流入前において、モノマーおよび開始剤をほんの僅かだけ加温するのが有利である。

【0030】循環割合、すなわち環状間隙反応室を通過する反応材料量に対する循環流量の割合は、2:1から35:1の範囲、好ましくは10:1から30:1、ことに20:1から30:1とするのが好ましい。

【0031】本発明方法の反応器を2個もしくはそれ以上直列に、もしくはループ状に連結するのが、原則的に好ましい。この複数個の反応器中の1個が反応体流の部分的循環方式で操作される場合には、第1反応器、すなわちモノマーを計測給送されるべき反応器には、上述した生成ポリマー循環手段を設けるべきである。除去されるべき熱量は反応の当初部分でピークに達するから、複数反応器の第1反応器における転化を50%以下にするのが好ましい。

【0032】本発明重合法は、110から270°Cで行われるが、フリーラジカル開始剤が含まれる場合、好ましい温度範囲は110から240°C、ことに120から230°Cに限定されるべきである。選定された重合反応温度からの過逸は±5°C以下、ことに±2°C以下にするのが好ましい。

【0033】150から270°Cの重合反応温度は、狭い分子量分布(3.5以下、好ましくは2.5以下、ことに2.0以下の重合分散値M_w/M_n)、ことに低分子量(1000から10000のM_n)をもたらす。このような狭い分子量分布を有する重合体生成物をもたらすためには、160から240°C、ことに170から230°Cの温度範囲が好ましい。

【0034】滞留時間は選定された温度により決定される。1000から20000の範囲の分子量を有するビニルポリマー製造の場合、滞留時間は110から150°Cの温度で3から10分、ことに3から8分である。75°Cから270°Cの場合、これは1から10分、ことに1から5分が好ましい。

【0035】本発明方法における転化率は、比較的広い範囲で、例えば40から95%の範囲で決定され得る。本発明方法は高い時空収率の故に、比較的低い転化率の場合においてすらなお経済的に有利である。しかしながら、一般的に処理条件は転化率を最大限ならしめるように選定されるべきである。しかしながら、極めて狭い分子量分布のポリマーを得るために転化率を最少限にするのが有利である。

【0036】反応器圧力の設定は、使用されるモノマ

一、使用される溶媒、温度、反応器における安定反応条件下に達成される転化率に応じて決定される。一般的に本発明重合方法は3から30バル、ことに5から20バルの圧力下に行われる。

【0037】重合を終了した後、非転化（再使用可能）モノマー、副生成物、開始剤分解生成物、および使用された場合には再使用可能の溶媒を除去することが一般的に行われる。これは例えば直列に接続された連続薄膜エバポレータを使用して行われる。

【0038】難揮発性モノマー、例えばヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、長鎖アルキルアクリレートが存在する場合には、本発明方法を蒸発工程と組合わせることにより、従来の流動添加ケトル重合法に比し、残留モノマー分の量は著しく少なくなる。エバポレータが高温、ことに190℃以上の場合、例えば高ガラス転移点を有する生成物におけるように、本発明方法は薄膜エバポレータにおける揮発分の後続蒸発処理と組合わせるのがことに有利である。

【0039】除去されたモノマーおよび溶媒は、必要に応じて副生成物、例えば開始剤分解生成物、オリゴマーを別個の処理で除去した後に、本発明重合処理用に循環使用される。

【0040】本発明重合法に使用されるべき適当なビニルモノマーは、種々の化学的構造を有するが、本発明は、ことにアクリル化合物の重合に適する。これらはその発熱重合のために等温条件を達成するのが従来著しく困難であったからである。従って、使用されるべきモノマーは、アクリル化合物を60から100重量%、ことに80から100重量%含有するものである。

【0041】このようなアクリルモノマーとしては、例えば（メタ）アクリル酸、C₁—C₈アルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。具体的にはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-n-ベンズオキシエチル（メタ）アクリレート、2-クロロエチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルブ

チル（メタ）アクリレート、シナミル（メタ）アクリレート、クチロル（メタ）アクリレート、シクロヘキシリル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、メタリル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-ニトロ-2-メチルプロピル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシリル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェネチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、プロパルギル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロピラニル（メタ）アクリレート、および（メタ）アクリル酸、その塩、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-フェニル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクロレイン、シクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、イソプロピリデングリセリル（メタ）アクリレート、オキサゾリジニルエチル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、メチル-α-クロロアクリレート、メチル-2-シアノアクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミドなどである。

【0042】上述したアクリルモノマーのほかに、多くの用途、例えば塗料化学において、架橋可能とするためにヒドロキシル基および／あるいはエポキシ基を有するアクリルモノマーが共重合体中に存在することが好ましくあるいは望ましい。その例としては、C₁—C₈ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、n-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0043】本発明方法はアクリルモノマーのほかに芳香族ビニルモノマー、例えばα-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、o-クロロスチレン、ことにスチレンの重合のためにことに重要である。これらのモノマーは単独で使用されるのみならず、モノマー混合物、ことに上述したアクリルモノマーとの混合物として使用される。

【0044】本発明方法に使用されるさらに他のビニルモノマーは、例えば1から20個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステル、例えばビニルプロピオネー

ト、ビニルアセテート、ビニルクロライドのようなビニルハライド、炭素原子2から8個を有し、少なくとも2個のオレフィン性二重結合を有する非芳香族ハイドロカーボン、例えばブタジエン、イソブレン、ビニルイソブチルエーテルのような脂肪族C₁～C₁₀アルコールのビニルエーテル、ビニルピロリドン、ビニルピリジンのようなヘテロ環式ビニル化合物、クロトン酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸、これらの塩、誘導体である。

【0045】本発明方法は外部架橋剤を使用してあるいは使用することなく架橋可能の官能性ポリマーを製造するためにもことに適当である。架橋反応用に適当な官能基は、例えばカルボキシル、ケトン、アルデヒド、アミノ、ことにヒドロキシルおよびエポキシ基である。

【0046】架橋可能ポリマーは、一般的に0.5から6.0重量%、好ましくは1から4.0、ことに2から3.0重量%の、このような官能基含有モノマーを含有し得る。これらモノマーは、アクリルモノマーだけでなく、他のモノマーでもよい。

【0047】重合は開始剤の存在下に、あるいは純然たる熱開始により行われ得る。開始剤は別個にあるいはモノマーと共に添加され得るが、開始剤は適当な溶媒あるいはモノマーに溶解させるのが好ましい。開始剤は一般的にモノマーに対して0.0005：1から0.1：1、ことに0.001：1から0.05：1のモル割合で使用される。

【0048】適当な開始剤は、例えば過酸化物およびアゾ化合物であって、その分解温度は所望の重合温度に適合（高い重合温度は高い分解温度に対応）させるのが好ましく、必要に応じ混合形態で使用され得る。

【0049】例えば高い重合温度に対して開始剤としてジーオーブチル過酸化物、ジベンゾイル過酸化物、2-フェニルアゾー-2、4-ジメチル-4-メトキシバレノニトリルが、また低い分解温度を有する開始剤としてはジオクタノイル過酸化物が使用される。

【0050】アクリルモノマーが多い場合には、重合は開始剤の存在下に行われ、純然たる熱開始重合は芳香族ビニルモノマー、ことにα-メチルスチレンを多量に含有するモノマー混合物の場合に行われる。

【0051】フリーラジカル重合開始剤の存在は、重合温度、生成ポリマーの分子量分布、さらに生成ポリマーの色に関して有利である。

【0052】また例えば制御剤および溶媒を使用することもでき、溶媒はモノマーに対して0から4.0重量%、ことに0から2.5重量%の量で使用される。高い重合温度(750℃)の場合には、制御剤、すなわち末端基としてポリマー中に組入れられる溶媒を使用するのが好ましい。その使用量は、モノマーの性質、トランスファー定数、所望重合粘度などに応じて決定される。低い転化率の場合、未転化モノマーを溶媒として作用させること

も可能である。

【0053】適当な溶媒としては、エチルグリコールエーテル、エチルジグリコールエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリメチレングリコールジメチルエーテルのようなアルコールないしエーテル、ブチルアセテートのようなエステル、メチルアミルケトンのようなケトン、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、クメンアルコールのような芳香族アルコール、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン、ジフェニルメタン、テトラリン、デカリンのようなアルキル芳香族化合物が使用される。

【0054】本発明方法によるポリマー生成物は、例えば光沢ペンキ、保護ペンキ用の結合剤、印刷インキ用の結合剤、紙のコーティングなどに使用される。

【0055】

【実施例】間隙幅2mm、間隙容積（反応空間）70ミリリットルの混合を促進するためのウエブ（高さ1.7mm、長さ90mm）、生成ポリマー循環手段、反応間隙の長手方向に沿って配置された4個の温度センサを備えたロータを嵌合した外部温度制御環状間隙反応器を使用した。

【0056】モノマー混合物、溶媒および触媒の計測給送、生成物ポリマーの循環は二重パイプにより行い、その内方パイプでモノマーの計測給送を、外方パイプで生成ポリマーフローの循環を行い、計測給送されるべきモノマー混合物は循環重合環状溶液により包囲させた。導入部温度センサは反応間隙中にモノマーを導入する位置に近接して設置した。以下のようなモノマー混合物(a)および(b)をロータ回転速度300rpm(1.5m/s)で重合した。

【0057】

(a) 42.5部のメチルメタクリラート

34.5部のヒドロキシエチルアクリレート

14部のエチルヘキシルアクリレート

9部のスチレン

0.5部のアクリル酸

(b) 23部のメチルメタクリラート

27部のヒドロキシエチルアクリレート

34.5部のn-ブチルアクリレート

15部のスチレン

0.5部のアクリル酸

(以上それぞれ重量部)

重合は、モノマー混合物に対し、溶媒として2.0重量%のエチルジグリコール、開始剤として1.93重量%のジーオーブチルパーオキサイドを使用して行われた。

【0058】いずれの場合にも、反応容器は溶媒で充填し、所望の温度に設定して重合を開始した。重合は溶媒の計測において終了した。

【0059】反応器における平均滞留時間は3から4分

とし、生成物ポリマー混合物を処理するため、反応部の下流側に、約170℃、1mm減圧下に操作される薄膜エバボレータを接続した。

【0060】生成ポリマーは例外なく沃素カラーナンバー0から1であり、少量のゲル粒子を生成物ポリマーのキシレン溶解、溶液の濾過により分離除去した。

【0061】重量平均分子量M_wおよび数平均分子量M_nは、ゲル渗透クロマトグラフィー(GPC)（標準と

してポリスチレンを使用）により行った。方法は1984年ベルリン刊、「アナリティカ、タッシェンブーム」4巻433-442頁に記載されている。

【0062】各実施例の方法および材料データは以下の表1および表2に記載される。

【0063】

【表1】

表 1

モノマー混合物 (a)

実施例						
		a1	a2	a3	a4	a5
導入温度T1	℃	197	202	189	189	210
中間温度T2	℃	218	217	200	200	218
中間温度T3	℃	218	216	199	199	218
排出温度T4	℃	216	215	198	198	214
シェル温度	℃	218	216	200	200	198
圧力	パール	5	5	4	5	4.5
材料処理量(T)	kg/h	9.6	4.78	9.75	13.5	5.3
循環速度(R)	l/h	167	127	115	166	165
循環率(R/T)		17.4	26.6	11.8	12.3	31
転化率(二重測定)	%	87/93	91/95	66/73	66/72	88/84
重量平均分子量M _w	M _w	3800	3890	5500	5900	3900
数平均分子量M _n	M _n	1800	1910	2400	2500	1800
M _w /M _n		2.10	2.04	2.30	2.36	2.1

【0064】

【表2】

表 2

モノマー混合物 (b)

実施例						
		b1	b2	b3	b4	b5
導入温度 T1	°C	-	211	199	189	192
中間温度 T2	°C	200	218	199	199	199
中間温度 T3	°C	200	219	199	199	199
排出温度 T4	°C	-	217	200	198	197
シェル温度	°C	200	218	199	199	199
圧力	バール	-	5	5	4	4
材料処理量 (T)	kg/h	9.5	9.5	13.7	9.4	5.5
循環速度 (R)	l/h	167	167	175	166	166
循環率 (R/T)		18	18	13	18	30
転化率 (二重測定)	%	87/92	96/95	86/92	84/90	89/-
重量平均分子量 M _w	M _w	6300	4700	6900	9900	7000
数平均分子量 M _n	M _n	2600	2100	2800	3100	2800
M _w /M _n		2.4	2.2	2.5	3.2	2.5

フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ、ディーナー

ドイツ連邦共和国、6731、ザンクト、マル
ティン、イム、バンホルツ、3

(72)発明者 ハイノ、ティーレ

ドイツ連邦共和国、6700、ルートヴィヒス
ハーフェン、アン、デア、フロシュラヘ、
23

(72)発明者 ヴォルフラム、ヴァイス
ドイツ連邦共和国、6704、ムターシュタット、
シュパイラー、ヴェーク、40

(72)発明者 ハンス、レンツ
ドイツ連邦共和国、6701、メッケンハイム、
ガルテンシュトラーセ、45